Untersuchungen

über den

Penta-Erythrit.

Über ein synthetisch dargestelltes

Formaldehyd-Lävulinsäure-Lacton.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Königlichen Universität zu Erlangen

von

Paul Rave

aus Bielefeld.

Göttingen,

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.

1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0125

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im agricultur-chemischen Laboratorium der Universität Göttingen auf Vorschlag des Herrn Professor Tollens ausgeführt. Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein für seine stets gewährte Hülfe meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Synthese der beiden, den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildenden Körper, gehört in das so ungemein fruchtbare Gebiet der Synthesen von Kohlenstoffverbindungen mittelst Addition von Aldehyden an Aldehyde, Ketone und ähnliche Körper*).

Zuerst hat mich der Pentaerythrit beschäftigt, welcher sich aus Formaldehyd und Acetaldehyd bildet, indem 3 Mol. des erstern mit 1 Mol. des letzteren in Reaction treten.

Die Bildung dieses Körpers kann teilweise mit der des Aldols verglichen werden bei welchem ebenso wie bei der Bildung des Pentaerythrits eine Umwandlung der Aldehydgruppe CHO in eine andere, Hydroxyl enthaltende Gruppe vor sich geht. Während nun das Aldol den Aldehydcharakter seiner Komponenten noch in einer unangegriffen gebliebenen Gruppe CHO behält, geht beim Penta-Erythrit die Umwandlung seiner Komponenten weiter, denn er nimmt Wasserstoff auf, und es resultiert ein Körper, der nicht mehr im mindesten Aldehydnatur, wohl aber Eigenschaften, welche denen des Mannits ähnlich sind, aufweist**).

Bereits vor mehr als neun Jahren war Tollens die Bildung dieses Körpers beim Behandeln von Formaldehyd mit Baryt aufgefallen. Eine nähere Untersuchung***) ergab,

*) Elbs „synthetische Darstellungsmethoden der Kohlenstoffverbindungen", Bd. I, p. 253.

**) Ber. d. d. chem. Ges. 15, S. 1633, 16, S. 920.

***) Annalen d. Chemie B. 265, p. 316; Chemiker-Ztg. 12, S. 141.

dass die Bildung des Körpers abhängig von der Anwesenheit von Acetaldehyd in dem zur Verwendung gelangten Formaldehyd ist. Mit welchem Verhältnisse von Formaldehyd zu Acetaldehyd die besten Ausbeuten dieses später Penta-Erythrit genannten Körpers zu erzielen sind, ist von Tollens eingehend studiert worden, und es hat sich hierbei gezeigt, dass das Verhältnis von 2 bis 3 Teilen Formaldehyd zu 1 Teil Acetaldehyd die grössten Mengen an Krystallen liefert.

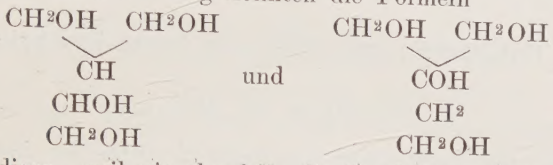
Weitere Untersuchungen der Eigenschaften des Penta-Erythrits von Tollens in Gemeinschaft mit Wigand angestellt, ergaben, dass man es mit einem mehrwertigen Alkohol zu thun hatte. Die durch sorgfältige Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen ermittelte Formel $C^5H^{12}O^4$ liess bereits darauf schliessen, denn eine Substanz mit der Formel $C^5H^{12}O^4$ besitzt bereits soviel Wasserstoff als dem gesättigten Kohlenwasserstoff C^5H^{12} entspricht; der Sauerstoff kann demnach nur mit je einer Valenz an Kohlenstoff gebunden sein und muss sich als Hydroxyl darin befinden. In der That ist diese Annahme durch die Herstellung einer Tetraacetylverbindung und eines Tetrajodhydrins bestätigt worden. Es handelte sich jedoch weiter darum, welche innere Konstitution der Kohlenstoff-Gruppe des Penta-Erythrits beizulegen ist. Von Formeln mit normaler Kohlenstoffkette war die Formel: $CH^3 - CHOH - CHOH - CHOH - CH^2OH$ wegen Nichtbildung von Essigsäure bei der Oxydation ausgeschlossen.

Die Formeln

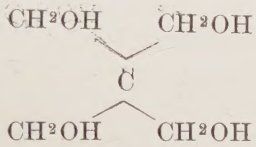
CH^2OH		CH^2OH
$CHOH$		CH^2
CH^2	und	$CHOH$
$CHOH$		$CHOH$
CH^2OH		CH^2OH

konnten nicht in Betracht kommen, da sie die Bildung eines sekundären Amyljodüres ermöglicht hätten; ein solches ist

aber auf keine Weise von Tollens und Wigand erhalten worden. Ebenso wenig konnten die Formeln



befriedigen, weil sie ebenfalls die Entstehung eines sekundären bezw. tertiären Amyljodürs gestattet hätten. Es blieb daher nur die Formel



übrig. Sie bietet die beste Erklärung für alle früher gefundenen Eigenschaften des Körpers. Meine Aufgabe war es nun die Bildung und Eigenschaften dieses interessanten Körpers weiter zu untersuchen, sowie nach neuen Beweisen für die obige Konstitutionsannahme zu trachten. Welche Resultate ich hierbei erzielt habe, wird unten berichtet werden.

Bezüglich des zweiten in den Bereich meiner Untersuchung gezogenen Körpers bemerke ich, dass bereits bei der Veröffentlichung der Tollens-Wigand'schen Untersuchungen über den Penta-Erythrit der Bildung von Krystallen in Gemischen von Aceton, Formaldehyd und Kalk, sowie von Formaldehyd, Lävulinsäure und Baryt, Erwähnung gethan wurde*). Wegen der ungemein langwierigen Bildungsdauer (ca. 2 Jahre) eines Körpers aus dem ersten Gemische, habe ich mich ausschliesslich mit der aus Formaldehyd und Lävulinsäure entstehenden Verbindung beschäftigt, welche sich mit weniger Zeitaufwand gewinnen lässt.

*) Ann. d. Chem. 265, S. 340.

I. Untersuchungen über den Penta-Erythrit.

1. Darstellung des Materials.

Bei der Darstellung des Penta-Erythrits bin ich den Angaben von Tollens und Wigand hinsichtlich der Verhältnisse von Acetaldehyd zu Formaldehyd durchgängig gefolgt. 125 g Formaldehyd (608 g 25prozentige Lösung), 47 g Acetaldehyd, 7050 g H^2O und 125 g CaO wurden in einem Rundkolben unter öfterem Umschütteln längere Zeit (bis zu 3 Monaten) stehen gelassen. Hierauf wurde die Flüssigkeit von dem am Boden befindlichen ungelösten Kalk abgehoben, und der in Lösung gegangene Kalk mit Oxalsäure quantitativ ausgefällt. Nach dem Hinzufügen von etwa 85 g Oxalsäure zeigte sich nur noch äusserst schwache Reaktion auf Kalk. Es wurde dann abfiltriert und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis reichliche Ausscheidung von Krystallen eintrat. Hieraus wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren der am schwersten lösliche und gleichzeitig den höchsten Schmelzpunkt (255 °) aufweisende Anteil gewonnen, welcher den folgenden Untersuchungen zu Grunde gelegt worden ist. Aus der Rohausbeute, die meist 70—80 g betrug, konnten etwa 30 g Penta-Erythrit vom angegebenen Schmelzpunkte isoliert werden, den Rest habe ich durch Umkrystallisieren in 2 durch verschiedene Schmelzpunkte ausgezeichnete Teile zu bringen versucht, sodass ich eine Portion vom Schmelzpunkte 236 ° bis 240 ° und eine andere, sehr kleine, die bei 174 ° bis 190 ° schmilzt, besass.

Die Angabe in der Tollens-Wigand'schen Abhandlung, dass diese niedriger schmelzenden Portionen auch einen geringeren Kohlenstoffgehalt aufweisen, habe ich nicht be-

stätigt gefunden. So ergab zum Beispiel die Analyse des bei 236° bis 240° schmelzenden Anteiles folgendes Resultat: 0,2294 g Substanz gaben 0,3696 CO^2 und 0,1777 H^2O.

Hieraus berechnen sich 43.94 % C und 8.64 % H, Zahlen, die also noch durchaus auf die Formel $C^5H^{12}O^4$ passen würden. Der Anteil vom Schmelzpunkte 174° bis 190° wies dagegen einen höheren Kohlenstoffgehalt auf.

I. 0,3097 g Substanz gaben 0,5109 g CO^2 und 0,2467 g H^2O.

II. 0,2690 g Substanz gaben 0,4141 g CO^2 und 0,2158 g H^2O.

	Gef.:
I	II
C 44,97 %	44,88 %*)
8,85 „	8,91 „

Tollens und Wigand fanden für Penta-Erythrit vom niedrigen Schmelzpunkte 43,39 % C. Eine weitere Untersuchung dieses Gegenstandes wurde jedoch nicht unternommen, da ich nur geringe Mengen des niedrig schmelzenden Anteiles zur Verfügung hatte. Es liegt hier zweifelhaft ein Gemisch mehrerer Verbindungen vor über deren Eigenschaften eine weitere Aufklärung nur dann zu erwarten ist, wenn es gelingen sollte den niedrig schmelzenden Anteil in grösseren Mengen darzustellen, sowie eine Trennung der Körper erfolgreich durchzuführen.

2. Untersuchung der Nebenprodukte.

Zur Untersuchung der Nebenprodukte bei der Bildung des Penta-Erythrits wurde, wie unter 1) angegeben, zunächst der Inhalt des Kolbens vom in Lösung gegangenen Kalk durch Fällen mit Oxalsäure und Filtrieren befreit. Die klare Lösung wurde in eine grosse Retorte gebracht und

*) Ann. Chem. 265, S. 323 Anm.

einer Destillation unterworfen. Das Destillat reagierte sauer, mit fuchsinschwefliger Säure trat sofort schön rotviolette Färbung ein, während der Retortenrückstand nur nach längerem Stehen schwache Färbung mit diesem Reagenz gab. Das Destillat wurde dann mit Soda vorsichtig neutralisiert um eventuell vorhandene Ameisensäure und Essigsäure als Salze zu gewinnen. Hieraus wurde eine weisse Krystallmasse erhalten, eine Probe derselben gab in Lösung bei gelindem Erwärmen mit Silbernitrat starke Reduktion; es ist demnach Ameisensäure in nicht unbeträchtlichen Mengen als Nebenprodukt vorhanden. Die gesamte Krystallmasse wurde in einer Retorte mit starker Phosphorsäure zusammengebracht und dann unter Einleiten von Wasserdampf destilliert. Es sammelte sich in der Vorlage eine stark saure Flüssigkeit an, die nach beendigter Destillation mit Quecksilberoxyd behandelt wurde, um die vorhandene Ameisensäure zu zerstören. Hierauf wurde das in Lösung befindliche Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt, wodurch die an dieses gebundene Säure in Freiheit gesetzt und mit Soda als Natriumsalz erhalten werden konnte. Mit conc. Schwefelsäure und Alkohol gab der nach dem Abdampfen der Lösung erhaltene Rückstand angenehmen Geruch nach Essigäther, und mit arseniger Säure Kakodylgeruch. Eine wässerige Lösung des Salzes schied mit Silbernitrat versetzt nach einiger Zeit die für Silberacetat charakteristischen kleinen Nadeln aus.

Die Mutterlauge, die durch Absaugen von den zuerst ausgeschiedenen Penta-Erythritkrystallen erhalten wurde, gab mit Kaliumkarbonat oder mit Kalk keine traktablen Salze, es bildete sich meist ein zäher Syrup, der selbst nach längerem Stehen über Schwefelsäure nicht erstarrte. Mit Bleiessig entstand ein reichlicher Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde, aber ebenso wenig fassbare Produkte lieferte.

Endlich habe ich die Mutterlauge mit der sogenannten

»Formose«, welche nach der Vorschrift von O. Loew*) bereitet war, in Hinsicht auf Farbenreaktionen verglichen. Ich gebe die bei Formose gefundenen Erscheinungen zuerst:

Wenig Formose in verdünnter Lösung mit wenig oder auch keiner Salzsäure und dann mit etwas Phloroglucin-Reagenz versetzt wird bald dunkel und trübe und zeigt vor dem Spektralapparat einen Streifen auf der Natriumlinie. Filtrieren klärte nicht, Alkohol schien etwas aufzuhellen.

Formose mit Wasser (ohne Salzsäure) und dem Resorcin-Reagenz erwärmt gab langsam Rotfärbung, wurde nachher aber sehr dunkel, besonders als nachträglich Salzsäure hinzugegeben wurde. Keine Streifen, nur Beschattung des ganzen brechbaren Teiles bis zu D war wahrnehmbar. Formose mit Wasser und etwas Orcin-Reagenz, gab sehr langsam Färbung, auf Zusatz von etwas Salzsäure wurde die Färbung stärker, und auf der Natriumlinie war ein breiter dunkler Streifen zu sehen.

Die braune dicke Mutterlauge von Penta-Erythrit mit Resorcin-Reagenz trübte sich allmälig und schied helle Flocken aus, die auf Zusatz von Alkohol wieder in Lösung gingen. Spektralstreifen waren dagegen weder mit dem Resorcin- noch dem Orcin- noch dem Phloroglucin-Reagens zu erzielen. Ob Formose in den obigen Mutterlaugen enthalten ist, bleibt also unentschieden.

3. Versuche der Darstellung von Verbindungen des Penta-Erythrits mit Alkalien.

Verbindungen des Mannit mit Alkalien sind zuerst von Brendecke**) studiert worden. Tollens und Pfeiffer haben die Verbindungen von Kohlenhydraten mit Alkalien zur Ermittelung der Molekulargrösse ersterer eingehend unter-

*) J. pr. Ch. (2). **) Archiv der Pharmacie (2) 29, 71.

sucht*). Nach der Vorschrift letzterer habe ich leider ohne Erfolg versucht, eine Kaliumverbindung des Penta-Erythrits herzustellen. 5 g Penta-Erythrit wurden in 25 g Wasser gelöst mit einer Lösung von 5 g KOH in 15 g Wasser vermischt. Auf Zusatz von 95 %igem Alkohol und Äther trat Abscheidung eines pulverförmigen Niederschlages oder einer Gallerte nicht ein. Die Versuche mit Natriumhydroxyd waren gleichfalls fruchtlos.

4. Verhalten gegen Benzoylchlorid und Natronlauge (Baumann'sche Reaktion). Pentaerythrit-Tetrabenzoat.

Eine interessante Analogie zu dem von Tollens und Wigand dargestellten Acetylverbindungen bildet die Benzoylverbindung. Die Fähigkeit mehrwertiger Alkohole und der Zuckerarten beim Behandeln mit Natronlauge Benzoylester zu liefern, ist von Baumann*) entdeckt worden. Die Methode wurde später von Skraup**) verbessert und auch auf Phenole ausgedehnt. Die Angaben Skraups über die Benzoylirung des Mannits habe ich meinen Versuchen zu Grunde gelegt. Es wurden hiernach 5 g Penta-Erythrit in 15 g Wasser gelöst und mit 20 g Benzoylchlorid, sowie 120 ccm 10prozentiger Natronlauge versetzt und in dem Mischkolben stark geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten trat Erwärmung ein, und ein hellgefärbtes, zähes Harz schied sich aus der Flüssigkeit aus, das nach weiterem Schütteln sich zu einem Klumpen etwa von der Grösse eines Taubeneies zusammenballte und ohne Verlust mittels eines Glasstabes aus dem Kolben herausgebracht werden konnte. Die im Kolben verbliebene Flüssigkeit gab keinen Geruch nach Benzoylchlorid, es war also die gesamte Menge des letzteren verbraucht. Der harzige Klumpen wurde dann in einem

*) Annalen der Chemie 210, pag. 285. **) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 19, 3218. ***) Bericht d. kais. Akademie zu Wien 98, 2 Abth. b. — Ber. d. d. chem. Ges. 22, c. S. 668.

Mörser von neuem mit etwas Benzoylchlorid und Natronlauge von angegebenem Prozentgehalt zusammen verrieben, bis sich ein trockenes Pulver am Boden niederlegte, dieses wurde gesammelt und sofort in starkem Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit schieden sich zahlreiche Krystalle aus, daneben auf dem Boden des Glasgefässes ein dickes Öl. Die Krystalle wurden gesammelt und durch mehrfaches Umkrystallisieren gereinigt. Das am Boden des Becherglases befindliche Öl brachte ich in eine kleine Porzellanschale und befreite es vom anhaftenden Alkohol durch Stehenlassen bei mässig warmer Temperatur. Krystallinische Produkte habe ich nicht daraus erhalten können, wahrscheinlich aber befindet sich in dem Öle niedriger benzoylierter Penta-Erythrit.

Die zuerst gewonnene Krystallmenge besteht aus regelmässigen, langen Nadeln, der Schmelzpunkt eines fünfmal umkrystallisierten Produktes liegt zwischen 99 und 101 °.

Analyse:

I. 0,2754 g Substanz gaben 0,7260 g Kohlensäure und 0,1340 g Wasser.

II. 0,2229 g Substanz gaben 0,5856 g Kohlensäure und 0, 1087 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C^5H^8(C^7H^5O^2)^4$
C	71,89	71,65	71,74 %
H	5,41	5,40	5,07 %.

Es liegt also ein Tetrabenzoyläther vor.

Ich hatte schon mit der Untersuchung der Benzoylverbindung abgeschlossen, als sich in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft die Notiz eines russischen Chemikers, Panormow*), fand, in welcher die Verwendung einer stärkern Natronlauge, vom Prozentgehalt 18 bis 20 bei der Ausführung der Baumann'schen Reaktion empfohlen

*) Ber. d. d. chem. Gesellsch. 246, S. 971.

wurde. Die Behauptung Panormows, dass durch stärkere Natronlauge ein traktableres Produkt zu gewinnen sei, habe ich durch einen in dieser Hinsicht unternommenen Versuch bestätigt gefunden. Die Bildung des oben beschriebenen Klumpens trat schneller ein, derselbe war härter und machte eine nochmalige Behandlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid überflüssig. Das aus demselben gewonnene krystallinische Product konnte durch Schmelzpunktbestimmung leicht als Tetrabenzoat ermittelt werden.

5. Oxydation des Penta-Erythrit.

Bereits Tollens und Wigand haben Oxydationsversuche mit Penta-Erythrit angestellt, hauptsächlich von dem Gedanken geleitet, durch Konstatirung der Bildung oder Nichtbildung von Essigsäure zu Schlüssen über die Konstitution des Alkohols zu gelangen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chromsäure erhielten sie keine Essigsäure. Ich habe mich hierbei zunächst mit der Frage beschäftigt, ob es nicht möglich sei, die im Penta-Erythrit 4mal vorhandene Gruppe CH^2OH der Reihe nach in Karboxylgruppen überzuführen. Zu diesem erwünschten Resultate bin ich leider nicht gekommen, wohl aber zu anderen gleich interessanten. Die Oxydationen wurden sowohl mit verdünnter als auch konzentrierter Salpetersäure angestellt.

a Oxydation mit verdünnter Salpetersäure.

20 g Penta-Erythrit wurden mit 200 g Salpetersäure spec. Gew. 1,13 in eine Kochflasche gebracht und in einem Wasserbade, das konstant auf circa 45—50° gehalten wurde, erwärmt. Nach etwa einer Viertelstunde begann die Reaktion, die unter Entwicklung von Stickoxyden und Kohlensäure vor sich geht. Nach etwa 4—5 Stunden war Gasentwicklung nicht mehr wahrnehmbar, Fehling'sche Lösung wurde von der Flüssigkeit stark reduziert, ein auf eine Glasplatte gebrachter Tropfen zeigte beim Eindunsten keine Krystall-

bildung. Die überschüssige Salpetersäure wurde dann durch Abdampfen der Oxydationsflüssigkeit bei gelinder Temperatur beseitigt, sodass schliesslich ein farbloser, zäher Syrup hinterblieb. Dieser wurde in Wasser gelöst und dann mit frischgefälltem kohlensauren Kalk neutralisiert; der hierbei ausfallende weisse, in Essigsäure unlösliche Niederschlag ist oxalsaurer Kalk, welcher durch Filtrieren weggeschafft wurde. Es hinterblieb nunmehr eine schwach braun gefärbte Lösung, die ich mittels Thierkohle reinigte und dann auf dem Wasserbade einengte. Mehrere während des Eindampfens entnommene Tröpfchen ergaben nichts Krystallinisches, ebenso schieden sich auch aus der genügend konzentrierten Lösung keine Krystalle aus. Auf Zusatz von absolutem Alkohol hingegen fiel sofort eine Kalkverbindung in flockigen Massen aus, welche gesammelt und zwischen Papier abgepresst werden konnten. Beim Versuch das erhaltene Produkt wieder in Wasser zu lösen ging indessen merkwürdiger Weise nur ein Teil in Lösung, ein nicht unbeträchtlicher Teil hingegen schien unlöslich geworden zu sein. Die mehrfachen Bemühungen aus den beiden Kalkverbindungen krystallisierende Körper herzustellen sind gescheitert. Ich muss mich daher damit begnügen, das analytische Zahlenmaterial hier wiederzugeben:

A. Analyse der schwer löslichen Kalkverbindung.

I. 0,1911 g Substanz verloren durch Trocknen bei circa 110°, 0,0388 g H^2O oder 20,32 % und gaben beim Glühen im Platintiegel, 0,0408 g CaO oder 15,22 % Ca bezogen auf wasserhaltiges Salz und 19,10 % bezw. auf wasserfreies.

II. 0,1316 g Substanz verloren bei gleicher Temperatur 0,0266 g Wasser oder 20,21 % und lieferten 0,01985 g CaO oder 15,08 % Ca bezogen auf wasserhaltiges und 18,90 % bezogen auf wasserfreies Salz.

Elementaranalyse:

0,2487 g wasserfreie Substanz gaben 0,0953 g Wasser oder 4,25 % H und 0,2821 g Kohlensäure oder 30,93 % C.

B. Die leicht lösliche Kalkverbindung.

I. 0,3099 g Substanz verloren beim Trocknen bei 110° 0,0027 g oder 0,87 % und gaben 0,0522 g CaO oder 12,03 % Ca bezogen auf wasserhaltiges Salz, und 12,14 % bezogen auf wasserfreies.

II. 0,3061 g Substanz verloren beim Trocknen 0,0018 g oder 0,58 % und lieferten 0,0537 g CaO oder 12,53 % Ca bezogen auf wasserhaltiges Salz und 12,60 bezogen auf wasserfreies.

Elementaranalyse:

0,2909 g wasserfreie Substanz gaben 0,1033 g H^2O oder 3,66 % H und 0,2991 g CO^2 oder 26,30 % C.

Die Resultate sind also:

a. schwer lösliche Substanz

Wassergehalt 20,32, 20,21 %.

Bei 100° getrocknet:

C 30,93 %
H 4,25 %
Ca 19,10 % 18,90 %.

b. leichter lösliche Substanz

Wassergehalt 0,87, 0,58 %.

Bei 100° getrocknet:

C 26,30 %
H 3,66 %
Ca 12,60 % 12,14 %.

Aus den angeführten Zahlen irgend eine Formel zu rechnen ist mir nicht gelungen. Es ist daher die Annahme nicht unberechtigt, dass man es hier mit Gemischen verschiedener, vom Penta-Erythrit derivierender, säureartiger Verbindungen zu thun hat, mit Sicherheit würde sich diese Frage indessen erst dann entscheiden lassen, wenn es gelingen sollte, dieselben durch passende Methoden zu trennen und in krystallinischer Form zu erhalten. Beim Zersetzen der Kalkverbindungen mit Oxalsäure waren nur dunkel

gefärbte, gummiartige Massen zu erhalten. Ein gleichfalls negatives Resultat ergab die Zinkverbindung.

b. Oxydation mit starker Säure.

15 g Penta-Erythrit wurden mit 75 g Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 in einen Kolben gebracht und gut durch einander geschüttelt. Schon nach wenigen Minuten begann die Reaktion, die mit grosser Heftigkeit, unter starker Entwicklung von Kohlensäure und Stickoxyden verläuft. Als nach etwa einer Viertelstunde Gasentwicklung nicht mehr statt fand, wurde die klare Lösung, die Fehling'sche Lösung reduziert, in eine flache Schale gegossen und bei gelinder Temperatur eingedampft. Es hinterblieb ebenso wie beim Oxydieren mit verdünnter Säure ein farbloser, zäher Syrup. Derselbe wurde in Wasser gelöst und von der in grosser Menge anwesenden Oxalsäure durch Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk und Abfiltrieren des sich bildenden Niederschlages befreit. Ein Tropfen der klaren Lösung gab unter dem Mikroskop kleine Krystalle, jedoch war in der auf dem Wasserbade eingeengten Lösung Ausscheidung von Krystallen nicht wahrzunehmen. Auf Zusatz von Alkohol und Äther fiel eine braune gummiartige Masse aus, die sich nach einigen Tagen zu einem Pulver zerreiben liess. Beim Eindampfen der Alkohol-Ätherauszüge hinterblieben in Drüsen angeordnete Krystallmengen, welche gesammelt und umkrystallisiert wurden. Auch bei Oxydation mit schwacher Säure habe ich zuweilen Spuren von Krystallen in den Alkohol-Ätherauszügen beobachtet.

Die Analyse ergab die Zahlen des glykolsauren Calciums.

I. 0,1482 g Substanz verloren beim Trocknen bei 100 bis 115° 0,0410 g oder 27,67 % Wasser und lieferten 0,0318 g CaO oder 15,33 % Ca bezogen auf wasserhaltiges Salz und 21,17 % bezogen auf wasserfreies.

II. 0,2066 g Substanz verloren beim Trocknen 0,0570 g

Wasser oder 27,59 % und gaben 0,0448 g CaO oder 15,48 % Ca bezogen auf wasserhaltiges oder 21,39 % Ca bezogen auf wasserfreies Salz.

Elementaranalyse:

0,1868 g wasserfreie Substanz gaben 0,1729 g CO^2 und 0,0651 g H^2O.

Berechnet	Gefunden		
$(C^2H^3O^3)^2Ca$	I	II	III
C 25,26	—	—	25,21
H 3,16	—	—	3,87
Ca 21,05	21,17	21,39	—
O 50,53	—	—	—
100,00			

Statt der 27,48 % H^2O, welche die Formel $(C^2H^3O^3)^2Ca + 4H^2O$ verlangt, sind gefunden worden

I	II
H^2O 27,67 %	27,59 %.

Anwesenheit von Essigsäure habe ich weder bei starker noch bei schwacher Oxydation nachweisen können.

c. Über die aldehydartigen Zwischenpunkte beim Oxydieren von Penta-Erythrit.

Bei den vorigen Oxydationsversuchen wurde, wie bereits erwähnt, stets mehr oder minder starke Reduktion Fehling'scher Lösung wahrgenommen, ebenso konnte mit fuchsinschwefliger Säure die Anwesenheit von aldehydartigen Körpern nachgewiesen werden. Die Untersuchung dieser Körper erschien daher von Interesse. Tollens und Wigand erwähnen, dass bei der Oxydation von Penta-Erythrit mit Salpetersäure in einer Retorte sich in dieser nach dem Destillieren etwas einer gelatinösen auf Platinblech mit stechendem Geruch verbrennenden Masse vorgefunden hätte. Diesen Körper habe ich ebenfalls mehrfach erhalten, in besonders grosser Menge, wenn Penta-Erythrit mit verdünnter

Salpetersäure, ohne zu erwärmen, 1 bis 2 Tage lang stehen gelassen wurde. Es fand sich dann an der Oberfläche der Flüssigkeit eine schaumige, weisse Masse, welche sofort in Lösung ging, wenn die Oxydationsflüssigkeit erwärmt wurde. Bei dem Versuche die auf dem Filter gesammelten und mit etwas Wasser ausgewaschenen Flocken bei circa 80 bis 100° zu trocknen, verwandeln sie sich in eine klebrige, dem Papier hartnäckig anhaftende Masse. Über Schwefelsäure getrocknet werden die Flocken brüchig und lassen sich zum Pulver zerreibzen, in heissem Wasser ist nur ein Teil löslich, beim Erhitzen mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre auf circa 120° geht nur wenig mehr in Lösung. Die Lösungen und ungelösten Rückstände zeigen aber Reaktionen auf Aldehyde in gleicher Weise.

Analyse:

I. 0,4278 g Substanz gaben 0,6948 g Kohlensäure und 0,2408 g Wasser.

II. 0,2342 g Substanz gaben 0,3836 g Kohlensäure und 0,2342 g Wasser.

	I	II
C	44,20 %	44,67 %
H	6,25 %	6,74 %.

Es liegt also hier ein dem Penta-Erythrit gegenüber wasserstoffärmeres Produkt vor, da die Zusammensetzung des Penta-Erythrits C 44,12 %, H 8,82 %, O 47,06 % ist.

Die Formel $C^5H^{10}O^4$ und $C^5H^8O^4$, sowie die Mittelformel $C^{10}H^{18}O^8$ verlangen folgende Zahlen:

$C^5H^{10}O^4$	$C^{10}H^{18}O^8$	$C^5H^8O^4$
C 44,78	45,11	45,45 %
H 7,46	6,77	6,07 %
O 47,76	48,12	48,48 %,

und man sieht, dass die Zahlen der Formel $C^{10}H^{18}O^8$ den von mir gefundenen am nächsten liegen.

Zur Gewinnung des aldehydartigen Körpers aus den Lösungen von Penta-Erythrit in Salpetersäure habe ich

ferner Phenylhydrazin auf die reduzierenden Lösungen einwirken lassen.

20 g Penta-Erythrit wurden mit 100 g Salpetersäure von spec. Gewicht 1,13 oxydiert und dann mit kohlensauren Kalk neutralisiert. Nach dem Neutralisieren war die reduzierende Eigenschaft der Lösung noch unvermindert bemerkbar, ein geringer Niederschlag von oxalsaurem Kalk wurde durch Filtrieren beseitigt. Die klare Lösung wurde dann mit einem Überschuss eines Gemenges von 5 T. Phenylhydrazin $3^1/_3$ T. Eisessig und und $3^1/_3$ T. Wasser versetzt. Es bildeten sich dicke braune Flocken, die sich bald zu einem pechartigen Klumpen zusammenballten. Derselbe hat kein traktables Produkt geliefert, hingegen schieden sich nach wenigen Stunden in der zurückgebliebenen Lösung hellere Flocken aus, welche sich durch Absaugen der Lösung sammeln liessen. Dieselben waren in Alkohol löslich, Wasser fällte wieder in hellbraunen Flocken, ein Tropfen der alkoholischen Lösung zeigte beim Eindunsten zahllose kleine, braungefärbte Öltröpfchen. Die durch mehrfaches Lösen in Alkohol und darauf folgendes Fällen mit Wasser gereinigte Substanz wurde über Schwefelsäure getrocknet. Beim längeren Erhitzen im Trockenschranke auf circa 60 bis 80° verwandelt sie sich in eine dunkler gefärbte, zusammenklebende Masse von niedrigerem Kohlenstoffgehalt.

Analyse des bei 108° schmelzenden Hydrazons:

I. 0,1385 g Substanz ergaben 24,1 ccm Stickstoff gemessen bei 11° und 745 mm Druck.

II. 0,2101 g Substanz ergaben 38,5 ccm Stickstoff gemessen bei 20° und 739 mm Druck.

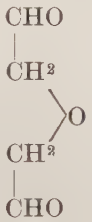
III. 0,2928 g Substanz lieferten 51,00 ccm Stickstoff gemessen bei 21° und 744 mm Druck.

IV. 0,2240 g Substanz lieferten 0,5585 g Kohlensäure und 0,1284 g Wasser.

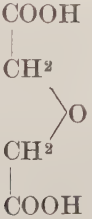
V. 0,2150 g Substanz ergaben 0,1226 g Wasser und 0,5362 g Kohlensäure.

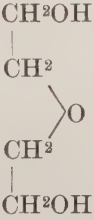
	I	II	III	IV	V	Berechnet für $C^{16}H^{18}N^4O$
C	—	—	—	67,99	68,02	68,09 %
H	—	—	—	6,36	6,33	6,38 %
N	20,33	20,37	19,40	—	—	19,86 %
O	—	—	—	—	—	5,67 %.

Wir haben es nach obigen Analysen mit einem Hydrazon zu thun, welches auf C^6 des Phenylhydrazons 2 weitere C Atome, oder auf 2 Mol. Phenylhydrazon eine Gruppe von 4 C enthält. Am besten passt die Zusammensetzung auf das Hydrazon eines Aldehyds, welches sich vom Glycolaldehyd ableitet, und zwar möchte dieses die Zusammensetzung $C^4H^6O^3$ und die Strukturformel



besitzen, sich von Diglykolsäure (a) und dem Diglykol (b)

(a)


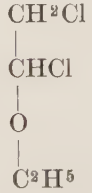
(b)


ableiten und folglich ein Di-Aldehyd sein.

Ich habe später versucht, ob nicht aus den oben beschriebenen Flüssigkeiten das reine Diglykoldialdehyd zu erhalten sei. Zu diesem Zwecke wurde, wie oben beschrieben, Penta-Erythrit mit Salpetersäure oxydiert, die Flüssigkeit

dann neutralisiert und hierauf in einer Retorte einer Destillation unterworfen. Das Destillat reduzierte Fehling'sche Lösung und färbte fuchsinschwefliche Säure, demnach ist etwas eines flüchtigen Aldehydes vorhanden. Durch Ausschütteln mit Äther und Abdunsten des letzteren konnte nichts als eine sehr geringe Menge eines Syrups erhalten werden. Wahrscheinlich geht das Aldehyd leicht in Diglykolsäure oder Glykolsäure über.

Über das dem Diglykoldialdehyd nahestehende einfache Glykolaldehyd ist zuerst von Abeljanz *) berichtet worden. Dieser Forscher hatte aus dem Bichloräther von der Konstitution



beim Zersetzen mit Wasser neben Monochloressigsäure Glykolsäure erhalten und dies deutet auf vorübergehende Bildung von Glykolaldehyd, welches sich dann in Glykolsäure umwandelt.

Es musste von Interesse sein zu versuchen die Existenz dieses Körpers, die von Abeljanz nur wahrscheinlich gemacht worden ist, mit aller Sicherheit durch eine Phenylhydrazinverbindung nachzuweisen. Da nach Wurtz Glykolsäure durch gelinde Oxydation aus Glykol zu erhalten ist, war Glykolaldehyd als erstes Produkt der Oxydation zu erwarten, und so habe ich versucht Glykol sehr vorsichtig mittels verdünnter Salpetersäure zu oxydieren und durch Phenylhydrazin das etwa gebildete Glykolaldehyd zu isolieren. Die Oxydationsflüssigkeit reduzierte Fehling'sche Lösung sehr schwach und gab mit fuchsinschwefliger Säure

*) Annalen der Chemie B. 164 pag 216 und 223.

nicht nennenswerte Rotfärbung. Mit essigs. Phenylhydrazin fiel aus der mit Ammoniak neutralisierten Flüssigkeit ein in farblosen Blättchen krystallisierender Niederschlag aus. Eine nähere Untersuchung ergab indessen, dass die Verbindung identisch war mit dem von Fischer zuerst beschriebenen, neutralen oxalsauren Phenylhydrazin.*) Hierauf habe ich diesen Gegenstand verlassen.

6. Versuche zur Darstellung von Chlorhydrinen des Penta-Erythrits.

Versuche der Darstellung von Pentaerythrit-Chlorhydrinen mittels Phosphortrichlorür und Phosphorpentachlorür sind schon von Tollens und Wigand ohne Erfolg angestellt worden. Ein von mir unternommener Versuch ein Chlorhydrin durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas zu erhalten, war gleichfalls resultatlos. Ich hatte zu diesem Zwecke Penta-Erythrit in eine Kochflasche gebracht, Toluol darüber geschichtet und dann Salzsäuregas eingeleitet. Bei gleichzeitiger gelinder Erwärmung ging etwas Penta-Erythrit in Lösung, der grösste Teil blieb dagegen nicht gelöst und unverändert zurück. Die in Lösung gegangene geringe Krystallmenge wurde durch Verdunsten als unverändertes Penta-Erythrit wiedergewonnen. Vom besseren Erfolge waren die Versuche der Darstellung von Bromhydrinen.

7. Einwirkung von Phosphortribromür auf Penta-Erythrit Pentaerythrit-Bromhydrin.

Erster Versuch: 2 g Penta-Erythrit wurden mit 16 g Phosphortribromür in eine Röhre eingeschlossen und vier Stunden lang auf 100° erhitzt. Als dann die Bombe besichtigt wurde, hatte sich eine braune Masse über der Flüssigkeit angesammelt, beim Öffnen entwich Bromwasserstoffsäure

*) Annalen B. 190, S. 85.

in grossen Mengen. Zur Vollendung der Reaktion erhitzte ich die wieder zugeschmolzene Bombe auf circa 150°, wonach die oben erwähnte braune Masse sich erheblich vermehrt hatte, so dass nur noch wenig Flüssiges bemerkbar war. Um eine grössere Ausbeute zu erzielen habe ich dann vier Röhren mit je 3 g Penta-Erythrit und 24 g Tribromür in gleicher Weise behandelt. Der Inhalt sämtlicher fünf Röhren wurde hierauf in ein Becherglas geschüttet und mit mit Wasser vermischt. Unter heftiger Reaktion zersetzte sich mit Wasser das überschüssige Tribromür, wobei Ströme von Bromwasserstoffgas entwichen. Gleichzeitig fielen braune flockige Massen auf den Boden des Glases. Dieselben wurden gesammelt und mit kaltem Alkohol angerührt, um etwa anhaftende ölige Produkte davon zu isolieren. Der Alkoholauszug wurde dann verdunstet und über Schwefelsäure getrocknet, den Niederschlag kochte ich mit starkem Alkohol aus, bis nur noch unlöslicher roter Phosphor, der sich bei der Reaktion gebildet hatte, zurückblieb. Schon beim Filtrieren der Lösung schied sich das bromhaltige Produkt in farblosen Blättchen ab. Das durch Umkrystallisieren gereinigte Produkt schmilzt bei 154—156°, ist unlöslich in heissem Wasser und in Eisessig, etwas in Äther, am besten in heissem absoluten Alkohol löslich.

Analyse:

I. 0,2265 g Substanz gaben 0,4420 g Bromsilber.

II. 0,1812 g Substanz lieferten 0,3532 g Bromsilber.

III. 0,6258 g Substanz gaben 0,3510 g Kohlensäure und 0,1226 g Wasser.

	I	II	III	Berechnet für $C^5H^8Br^4$
C	—	—	15,29	15,46 %
H	—	—	2,18	2,06 %
Br	83,04	82,95	—	82,47 %.

Es liegt also ein Tetrabromhydrin des Penta-Erythrits vor.

Spätere Versuche: Die beim ersten Versuch erwähnten alkoholischen Auszüge der rohen Reaktionsmasse lieferten beim längeren Stehen über Schwefelsäure ein farbloses, dickes Öl. Eine hiervon ausgeführte Brombestimmung ergab circa 58 % Brom; daher mussten sich in dem Öle niedrigere Substitutionsprodukte befinden. Um dieselben in grösseren Mengen herzustellen habe ich auf Penta-Erythrit Phosphortribromür in geringerer Menge und bei niedrigerer Temperatur einwirken lassen. Es wurden mehrere Röhren mit je 3 g Penta-Erythrit und 26 g Phosphortribromür im Dampfkessel einen Tag lang auf 100° erhitzt. Als dieselben wieder herausgenommen wurden, waren zwei Schichten wahrzunehmen, eine obere ölige und eine untere dünnflüssigere. Beide Schichten wurden mittels Scheidetrichter getrennt. Beim Vermischen der dünneren Schicht mit Wasser fiel noch etwas öliges Produkt aus, das durch Schütteln mit Äther in diesem sich löste. Die Ätherauszüge vereinigte ich mit dem öligen Anteile und versuchte das ganze im Vacuum zu destillieren. Als zuerst im Wasserbade erhitzt wurde, ging Äther und anscheinend Wasser über, beim Erhitzen auf der Flamme mit Drahtnetz begann bei 110° die Entwicklung von Dämpfen. Das Thermometer stieg dann bis auf 127°, wobei nur wenig überging und bald Ausscheidung krystallinischer Massen stattfand, die den oberen Teil des Destillierkolbens bekleideten. Bald darauf wurde der Kolbeninhalt braun, so dass die Destillation unterbrochen werden musste. Da noch viel Rückstand hinterblieben war, ist jedenfalls nur ein Teil unzersetzt destillierbar.

Folgende Analysen des Tribromhydrins sind mit Substanz von verschiedener Darstellung ausgeführt.

I. 0,2363 g Substanz gaben 0,4098 g Bromsilber.

II. 0,1323 g Substanz lieferten 0,2323 g Bromsilber.

III. 0,2294 g Substanz lieferten 0,3939 g Bromsilber.

IV. Bei der Verbrennung gaben 0,5605 g Substanz 0,3918 g Kohlensäure und 0,1472 g Wasser.

	I	II	III	IV	Berechnet für $C^5H^8Br^3(OH)$
C	—	—	—	19,06	18,46
H	—	—	—	2,92	2,77
Br	73,79	74,72	73,06	—	73,85.

Es ist mir später gelungen, aus den öligen Produkten durch Anrühren mit Natronlauge Abscheidung von Flocken zu erhalten, die sich dann als ein Gemisch von Tetrabromhydrin und Tribromhydrin erwiesen. Da letzteres in kaltem Alkohol und Äther ziemlich löslich ist, konnte es vom Tetrabromür leicht getrennt werden. Das Tribromhydrin krystallisiert ebenso wie das Tetrabromhydrin in farblosen Blättchen, zeigt aber einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich 60°. Durch wochenlanges Stehen in trockener Luft schieden sich auch aus den öligen Produkten von selbst Krystalle von Tribromür aus, die ich dann durch Behandeln auf dem Thonteller von der öligen Mutterlauge befreite. Ein Di- oder Monobromhydrin habe ich weder aus der öligen Mutterlauge des Tribromürs noch bei schwächerer Einwirkung von Phosphortribromür erhalten können, da dann Penta-Erythrit unangegriffen blieb.

8. *Versuche der Darstellung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus Penta-Erythrittetrabromhydrin.*

Nach der Konstitution des Penta-Erythrits ist die Möglichkeit nahe gelegt, dass das Tetrabromhydrin desselben, $C^5H^8Br^4$, beim Behandeln mit metallischem Natrium oder Kalium einen ungesättigten Kohlenwasserstoff liefern würde gemäss der Gleichung

Der resultierende Körper würde folglich ein Tetra-

methylenmethan sein und wäre ein Analogon des Trimethylens oder des Hexamethylens. Leider sind meine Bemühungen zur Herstellung dieses merkwürdigen Körpers resultatlos gewesen. Natrium wirkte gar nicht ein, Kalium reagierte nur in äusserst geringem Masse. Ein gasförmiges Produkt habe ich nicht beobachtet. Der Inhalt einer dem Reaktionsgefässe vorgelegten, Toluol enthaltenden Peligot'schen Röhre, durch welche die etwa entweichenden Dämpfe passieren mussten, entfärbte beim Zusetzen von Brom nur den ersten Tropfen. Als die Lösung dann verdunstet wurde, blieben nur äusserst geringe Spuren von Krystallen neben etwas öligem Produkte zurück. Ebenso konnte aus der Reaktionsflüssigkeit nichts abgeschieden werden. Der grösste Teil des Tetrabromürs war unangegriffen geblieben.

9. Darstellung eines Alkohols mit einer Hydroxylgruppe aus dem Penta-Erythrittribromhydrin.

Den bislang unbekannten primären Amylalkohol $(CH^3)^3CCH^2OH$ hat Tissier ganz neuerdings durch Hydrogenisation des entsprechenden Aldehydes $(CH^3)^3.C.CHO$ erhalten*). Diesem Alkohol liegt dieselbe Kohlenstoffgruppe zu Grunde wie dem Penta-Erythrit, und man muss zu demselben gelangen wenn man drei der Hydroxylgruppen des Penta-Erythrits durch Wasserstoff ersetzt, oder aber wenn man die drei Hydroxylgruppen erst durch Brom ersetzt und dann dies durch Wasserstoff. Im Pentaerythrittribromhydrin sind nun, wie angegeben, die drei Hydroxylgruppen durch Brom ersetzt, und es war demzufolge von Interesse zu versuchen statt dieses Broms Wasserstoff einzuführen.

Bei Ausführung des Versuchs zeigte sich, dass die Herausnahme des Broms sehr schwer stattfindet und nicht der obige Alkohol, sondern ein wasserstoffärmerer un-

*) Bulletin de la Société chimique (3) 1891. 5. Bd., 49 und 834.

gesättigter entsteht, welcher übrigens trotzdem einige Eigenschaften des Amylalkohols besitzt.

Die anfänglich angestellten Versuche, die Hydrogenisation durch Natriumamalgam zu bewerkstelligen habe ich aufgeben müssen, weil meist nur sehr schwache Einwirkung wahrnehmbar und dementsprechend die Ausbeute an reinem Alkohol äusserst gering war. Etwas bessere Resultate habe ich mit Eisessig und Zinkstaub erzielt. Ich habe meistens die durch schwache Einwirkung von Phosphortribromür auf Penta-Erythrit erhaltenen öligen Massen direkt verwendet, da die Gewinnung des reinen Tribromür zeitraubend ist und mancherlei Verluste an Substanz mit sich führt. Das in mehr oder minder grossen Mengen gleichzeitig anwesende Tetrabromhydrin verhielt sich voraussichtlich hierbei indifferent, da es durch Hydrogenisieren nur in das gasförmige Tetramethylmethan $C.(CH^3)^4$ oder ähnliches übergeführt werden könnte.

Die öligen mit Wasser gewaschenen Massen von Penta-Erythritbromüren lösten sich in Eisessig beim gelinden Erwärmen. Unmittelbar nach dem Hinzufügen von Zinkstaub war die Reaktion nicht sehr stark, nahm indessen bald zu. Einige Tropfen Platinchlorid oder etwas Magnesiumpulver brachten heftiges Aufschäumen des Kolbeninhaltes hervor, wobei sich ein birnartiger Geruch verbreitete. Die Hydrogenisation wurde etwa 1 bis 2 Stunden im Gange gehalten, und dann die Reaktion durch Erwärmen des Kolbens im Wasserbade beendet. Während der ganzen Operation waren die sich hierbei in geringen Mengen entwickelnden Dämpfe durch ein Ableitungsrohr in ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas geleitet worden, wo sie sich zu feinen Tröpfchen verdichtet hatten, die einen birnartigen Geruch besassen. Aus dem Kolben, in dem die Reaktion vorgenommen war, wurde dann abdestilliert, wobei der Ester in Form von Öltröpfchen mit Wasser und Essigsäure in die Vorlage hinüberging. Durch Neutralisieren mit kohlensaurem Kali ver-

grösserte sich die Ölschicht, die dann abgehoben und über frischem kohlensauren Kali getrocknet wurde. Die Ausbeuten waren sehr schlechte, so dass ich aus etwa 50 g Pentaerythrit, die zuerst in Tribromhydrin übergeführt und dann hydrogenisiert wurden, kaum 8 g rohen Ester gewann. Um aus dem Ester durch Verseifung den reinen Alkohol zu gewinnen, brachte ich in das Reagenzglas etwas gepulvertes Kaliumhydroxyd, worauf der ganze Inhalt zu einer zähen Masse erstarrte. Nach mehrstündigem Stehen wurde dann gelinde erwärmt und Kohlensäure eingeleitet, um das Kali in Pottasche umzuwandeln. Beim Erkalten erstarrte die Lösung des kohlensauren Kali, so dass der Alkohol mittels Pipette heraus gehoben werden konnte. Beim Fraktionieren des Produktes stieg das Thermometer rasch auf 110°, dann wurde unterbrochen, und was nun überging, in eine neue Vorlage destilliert. Aus dieser fraktionierte ich von neuem; bis 110° gingen nur wenige Tropfen über, etwas mehr zwischen 110—120°, die Hauptmenge zwischen 120—128°. Eine nochmalige Destillation habe ich unterlassen, um nicht zu viel Substanz zu verlieren. Der bei 120—128° übergehende Anteil hat amylalkoholartigen Geruch, der Siedepunkt ist zwar derjenige von verschiedenen Pentylalkoholen, aber jedenfalls nicht derjenige des von uns erwarteten Alkohols $C.(CH^3)^3.CH^2OH$, da dieser nach Tissier bei 112—113° siedet. Beim Abkühlen auf 20—30° zeigte sich keine Andeutung des Erstarrens, während nach Tissier der obige Alkohol fest ist und bei + 48—49° schmilzt.

Die Analyse zeigte, dass der erhaltene Körper nicht die Zusammensetzung des Amylalkohols, sondern diejenige einer wasserstoffärmeren Substanz besitzt und zwar diejenige eines Alkohols C^5H^9OH.

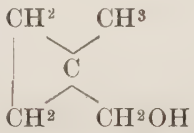
I. 0,2092 g Substanz lieferten 0,5386 g Kohlensäure und 0,2205 g Wasser.

II. 0,2605 g Substanz lieferten 0,6659 g Kohlensäure und 0,2768 g Wasser.

			Berechnet für	
	I	II	$C^5H^{11}(OH)$	$C^5H^9(OH)$
C	70,21	69,72	68,18	69,77 %
H	11,75	11,81	13,64	11,63 %
O	—	—	18,18	18,60 %.

Es ist also bei der Reaktion von Zinkstaub und Essigsäure auf das Pentaerythrit-Tribromhydrin nicht nur Brom entfernt und durch Wasserstoff ersetzt, sondern es ist auch HBr ausgetreten, so dass sich ein ungesättigter Körper gebildet hat.

Die Konstitution dieses Alkohols kann demnach folgende sein:



Thatsächlich wird Brom von dem Alkohol unter sofortiger Entfärbung aufgenommen, wie diesbezügliche Versuche dargethan haben. Etwas Krystallinisches habe ich aus den mit Brom verfolgten Proben des Alkohols nicht erhalten. Weitere Versuche verbot die Kleinheit der erhaltenen Menge des obigen Produktes.

II. Ueber ein synthetisch erhaltenes Formaldehyd-Lävulinsäure-Lacton.

Dass sich bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Lävulinsäure bei Anwesenheit von Baryt ein krystallinisches Produkt bildet, ist von Herrn Professor Tollens bei der Veröffentlichung seiner Untersuchungen über den Penta-Erythrit*) erwähnt worden. Ich habe nun inzwischen eine eingehende Untersuchung über die Bedingungen der Bildung und über die Konstitution dieses Körpers angestellt.

Die Darstellung dieser neuen Verbindung ist jedenfalls mit bedeutend mehr Schwierigkeiten verbunden als die des Penta-Erythrits, den eine aussergewöhnliche Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Auf Grund mehrfacher Versuche bin ich dazu gelangt, als bestes Verhältnis anzusehen eine Mischung von 50 g Lävulinsäure, 250 g 40 %iges Formaldehyd, 5 Liter Wasser und 200 g Baryt. Mischungen, die im Verhältnisse mehr Lävulinsäure als oben angegeben enthalten, haben nur geringe Ausbeuten an Krystallen geliefert, dagegen viel an syrupartigen Massen, die die Reindarstellung des krystallinischen Körpers erschwerten. Die Mischungen von Lävulinsäure etc. habe ich in grossen Ballons angesetzt und unter häufigem Schütteln 14 Tage bis 3 Wochen stehen lassen. Reduktion Fehling'scher Lösung habe ich schon nach einem Tage nicht mehr wahrnehmen können, ebenso war irgend welcher charakteristischer Geruch nicht bemerkbar, nur eine geringe Gelbfärbung stellte sich einige Tage nach dem Ansetzen ein. Nach der angegebenen Zeit wurde dann der Inhalt der Kolben in eine flache Schale gegossen, und der Baryt siedend heiss

*) Annalen der Chemie 265, 340.

mit Schwefelsäure quantitativ ausgefällt. Die durch Filtrieren geklärte Flüssigkeit dampfte ich auf dem Wasserbade ein, bis ein weisser Syrup übrig blieb, der dann nach einigen Tagen reichliche Bildung von Krystallen zeigte. Der Syrup haftet meist den Krystallmassen sehr hartnäckig an, so dass ein traktables Produkt erst nach längerem Behandeln auf Thontellern gewonnen werden kann. Das mehrfach umkrystallisierte Produkt besteht aus kleinen, rhombischen Tafeln und schmilzt bei 174—176°, besitzt bittern Geschmack und verbrennt auf dem Platinblech mit stechendem Geruch.

Analyse:

I. 0,2445 g Substanz gaben 0,4654 g Kohlensäure und 0,1485 g Wasser.

II. 0,2790 g Substanz lieferten 0,5286 g Kohlensäure und 0,1702 g Wasser.

	I	II	Berechnet für $C^{10}H^{16}O^6$
C	51,91	51,67	51,72 %
H	6,74	6,78	6,90 %
O	41,35	41,45	41,38 %.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult's Methode.

Die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung ist im physikalischen Institute der Universität Göttingen vorgenommen. Es möge mir gestattet sein Herrn Professor Nernst für die hierbei geleistete Hülfe meinen Dank auszusprechen. Der neue von Beckmann konstruierte Apparat mit in hundertstel Grade eingeteiltem Thermometer hat uns hierbei treffliche Dienste geleistet. Eine kleine Abweichung von dem gewöhnlichen Gang der Methode ist hierbei insofern in Anwendung gekommen, als die Lösung der Substanz vor dem Hineinbringen in den Apparat bereits auf 0° gekühlt wurde. Die allererste Ausscheidung von Krystallen

im reinen Wasser benutzten wir gleich zur Anregung zum Krystallisieren für die zuerst hineinpipettierte Portion der Lösung, ebenso wurde bei den folgenden Versuchen verfahren. Hierdurch liess sich erstens ein schnelles Arbeiten ermöglichen, zweitens kamen aber auch die durch das Lösen der Krystalle über der Flamme entstehenden thermischen Nachwirkungen des Glases in Wegfall.

Angewandte Substanz 0,7152 g gelöst in 17,4717 g Wasser. 1 g der Lösung enthält demnach $\frac{0{,}7152}{18{,}2} = 0{,}0392$ g, 2 Kubikcentimeter der Lösung wiegen 0,0296 g.

Anzahl der bei der Ablesung in dem Apparat befindlichen Kubikcentimeter der Lösung.	T (abgelesene Grade)	G Lösung in Grammen	g (Gewicht der in Lösung befindlichen Substanz)	Wasser	m (Anzahl d. in 100 g Lösungsmittel befindl. Grammne der Substanz)	t (Temperaturerniedrigung)	$\frac{m}{t}$	Molekular-Gewicht.
0	4,230	—	—	14,3	—	—	—	—
2	4,190	2,03	0,0798	16,25	0,489	0,040	12,22	230,95
6	4,129	6,09	0,2393	20,15	1,186	0,101	11,74	221,88
8	4,107	8,12	0,3191	22,10	1,440	0,123	11,60	219,24
12	4,070	12,18	0,4787	26,00	1,836	0,150	12,24	231,34

Da eine Verbindung von der Formel $C^{10}H^{16}O^6$ das Molekulargewicht 232 hat, sind die aus der ersten und der letzten Ablesung sich berechnenden Werte sehr gut stimmend, aber auch die beiden dazwischen liegenden Ablesungen liefern in Anbetracht der bei diesen Molekulargewichtsbestimmungen erlaubten Fehlergrenze von 5 % noch durchaus annehmbare Resultate. Beim Kochen der Verbindung mit kohlensaurem Natrium entwickelte sich keine Kohlensäure, mit essigsaurem Phenylhydrazin, mit Jod und Alkali und mit Nitroprussidnatrium und Ammoniak habe ich keine Reaktion bekommen. Es muss daher sowohl die Gruppe CO als auch die Karboxylgruppe der Lävulinsäure umge-

wandelt sein, denn die CH^3-CO-Gruppe der Lävulinsäure bedingt starke Jodoformbildung mit Jod und Natron, und bei Gegenwart der COOH-Gruppe würde mit kohlensaurem Natron Kohlensäure entwickelt worden sein. Dagegen war die Annahme einer lactonartigen Bindung der Karboxylgruppe wahrscheinlich, und dies ist durch folgende Versuche, in welchen ich bestimmt habe, wie viel Alkali die Substanz beim Kochen sättigt, als gewiss erwiesen worden.

Titration der Verbindung.

Beide Portionen wurden in einer Kochflasche mit je 20 cc titrierter Natronlauge 20 Minuten lang gekocht, worauf mit $^1/_3$-Normal-Oxalsäure das noch vorhandene Alkali und somit das durch die Substanz gesättigte Alkali in der Kälte titriert wurde. Das Alkali wurde auf $^1/_3$-Normal-Oxalsäure umgerechnet, 3000 cc $^1/_3$-Normal-Oxalsäure entsprechen einem Mol. von einer einbasischen Säure als von einer Substanz, welche eine Säure mit einem COOH liefert. Das Verhältnis der $^1/_3$-Normal-Oxalsäure zur Natronlauge war 16 cc zu 21,73 cc (Indikator Rosolsäure).

I Substanz: 0,5401	II Substanz: 0,6680
Natronlauge cc — Oxalsäure cc	Natronlauge cc — Oxalsäure cc
20,60 = 15,17 Ox.	20,95 = 15,43 Ox.
zurücktitrierte Ox. 8,20	zurücktitrierte Ox. 6,75
gesättigte Ox. 6,97 cc	gesättigte Ox. 8,68 cc
demnach ist anzusetzen	demnach ist anzusetzen
6,97 : 0,5401 = 3000 : x	8,68 : 0,6680 = 3000 : x
x = 232	x = 231

Da das Äquivalentgewicht der Verbindung mit dem Molekulargewicht genau übereinstimmt, verhält es sich also

wie eine einbasische Säure, und demnach ist sicher an einer Stelle eine lactonartige Bindung anzunehmen.

Die Titrationen wurden wie oben angegeben in der Kälte vorgenommen. Beim Erhitzen der neutralen Lösung der Natriumverbindung wird das Lacton zurückgebildet unter Abspaltung von Natriumhydroxyd, so dass die mit Rosolsäure versetzte Lösung sich wieder intensiv rot färbt. Titriert man nun die kochende Lösung mit $^1/_3$-Normal-Oxalsäure bis sie die rote Farbe eben dauernd verliert (und mit einer kleinen Menge Alkali in der Kälte bis zur Rötung) so wird dann genau dieselbe Menge Säure, welche dem vorher gebunden gewesenen Alkali entspricht, hierzu verbraucht und somit das Lacton völlig zurückgebildet.

Natronlauge		Oxalsäure	Natronlauge		Oxalsäure
—		7,25	—		9,65
Zurück 0,60	=	0,44	Zurück 1,85	=	1,44
		Oxals. 6,81 cc			Oxals. 8,21 cc

Man sieht, die genügend genaue Übereinstimmung der obigen Werte mit den bei der ersten Titration gefundenen Zahlen. In der Verbindung $C^{10}H^{16}O^6$ sind verschiedene Hydroxylgruppen. Ich habe gesucht deren Anzahl durch die Darstellung einer Acetylverbindung zu bestimmen.

Acetylverbindung.

Hierbei habe ich mich des Verfahrens von Liebermann bedient. Je 3 g Lacton, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 12 g Essigsäureanhydrid wurden in einem Kölbchen mit aufgesetztem Steigrohr erhitzt. Nach wenigen Minuten trat heftige Reaktion ein, nach deren Beendigung noch etwa eine Viertelstunde gelinde erwärmt wurde. Dann wurde der Kolbeninhalt in eine Schale gegossen, wo er zu einem Krystallbrei erstarrte, und nach dem Erkalten mit etwas Wasser angerührt. Der hinterbliebene Rückstand

wurde mit Wasser ausgewaschen und in verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst. Beim Erkalten scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 161° zeigten.

Analyse:

I. 0,2299 g Substanz gaben 0,4550 g Kohlensäure und 0,1312 g Wasser.

II. 0,2833 g Substanz gaben 0,5593 g Kohlensäure und 0,1613 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C^{10}H^{13}O^6(C^2H^3O)^3$
C	53,96	53,83	53,63 %
H	6,34	6,32	6,15 %.

Hiernach lag das Triacetat vor. Zur näheren Bestimmung der Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen habe ich das Acetat verseift und durch Titrieren das hierbei gebundene Alkali bestimmt.

I. 0,4948 g Acetat wurden mit 25,65 ccm Alkali, die 18,89 kbcm $^1/_3$ Normaloxalsäure entsprachen, im Kölbchen gekocht. Nach der Zersetzung waren 2,20 ccm $^1/_3$ Normaloxalsäure erforderlich, um das noch überschüssige Alkali zu binden, sodass also 18,89—2,20 oder 16,69 kbcm der entstandenen Säure entsprachen. Hiervon waren abzuziehen die auf Oxalsäure umgerechnete Menge Alkali, die zur Bildung der Natriumverbindung des Laktons nötig war, nämlich nach der oben beschriebenen Verseifung des nicht acetylierten Laktons nach dem Ansatze

$$310 : 3000 = 0{,}4948 : x$$
$$x = 4{,}15 \text{ cc}$$

4,15 ccm Oxalsäure. Mithin entsprechen der vorhandenen Essigsäure 16,69—4,15 oder 12,54 ccm Oxalsäure, folglich gefunden 0,2508 Essigsäure oder 0,1797 g Acetyl.

II. 0,5282 g Acetat enthielten eine 12,89 ccm Oxalsäure entsprechende Menge Essigsäure, folglich gefunden 0,2578 g Essigsäure oder 0,1848 g Acetyl.

Berechnet für $C^{10}H^{13}O^6(C^2H^3O)^3$		Gefunden I	Gefunden II
Acetyl	36,03	36,32	34,99
Essigsäure	50,28	50,69	48,81

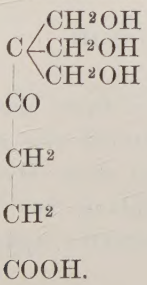
Konstitution des Formaldehyd-Lävulinsäure-Lactons.

Nicht ganz leicht ist es für das beschriebene Lacton $C^{10}H^{16}O^6$ eine rationelle Konstitutionsformel aufzustellen. Es gelingt jedoch und zwar in äusserst befriedigender Weise Formeln zu konstruieren, welche das beobachtete Verhalten des Körpsrs zu erklären vermögen.

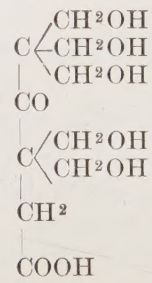
Als Haupteigenschaften der Substanz sind folgende gefunden:

Der Körper ist in der Kälte indifferent gegen Alkalilösung, in der Hitze sättigt er dagegen ein Molekül NaOH. Er ist indifferent gegen Jod und Natron, er enthält also nicht mehr die Gruppe CH^3-CO der Lävulinsäure, er muss, weil sich das Triacetat gebildet hat, 3 Hydroxylgruppen enthalten.

Wenn aus Lävulinsäure und Formaldehyd ein Körper mit 10 Atomen Kohlenstoff entsteht, müssen zu einem Molekül Lävulinsäure 5 Moleküle Formaldehyd treten. Nach Analogie der Bildung von Penta-Erythrit aus Formaldehyd und Acet-Aldehyd, wobei die 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe des Aldehyds durch 3 Gruppen CH^2OH ersetzt werden, treten auch hier 3 Moleküle Formaldehyd mit der CH^3 Gruppe der Lävulinsäure in Reaktion, und es bildet sich

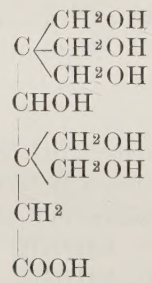


Zwei weitere Moleküle Formaldehyd treten dann in gleicher Weise mit den beiden in β-Stellung befindlichen Wasserstoffatomen in Reaktion und es bildet sich

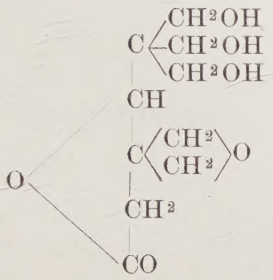


oder ein Körper der Zusammensetzung $C^{10}H^{18}O^{8}$.

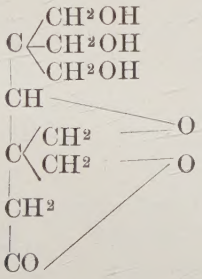
Wie bei der Entstehung des Penta-Erythrit wird nun aus der Karbonylgruppe CO die Gruppe CHOH. Seine Struktur wird die folgende sein:



Aus dieser Substanz treten dann zwei Moleküle $H^{2}O$ aus, und zwar wahrscheinlich eins unter Lactonbildung aus der Karboxylgruppe und einem Hydroxyle, und das zweite nach Art der Ätherbildung aus zwei Hydroxylgruppen. Als wahrscheinlichste Struktur ergiebt sich auf diese Weise die folgende:



Natürlich kann die Lactonbindung sowohl als auch die Ätherbindung auch anders als in diesem Schema stattfinden, es kann z. B. die Lactonbindung mit einer CH^2OH-Gruppe eingetreten sein und die Ätherbindung zwischen zwei anderen Hydroxylen, so dass man folgendes Schema erhält:



und zwischen diesen Formeln kann man einstweilen nicht unterscheiden. Jedenfalls entsprechen obige Strukturformeln der Zusammensetzung des von mir untersuchten Lactons, sowie den Eigenschaften, wie ich sie gefunden habe, so vollständig, wie es nur irgend möglich ist.

Übersicht der gewonnenen Resultate.

I a) Es ist bestätigt worden, dass der von Tollens und Wigand aus Acetaldehyd und Formaldehyd dargestellte Körper ein vierwertiger Alkohol ist, denn er liefert
   1) ein Tetrabenzoat
   2) die beiden Bromverbindungen (Tetra- und Tribromhydrin).

b) Bei der Oxydation liefert der Penta-Erythrit bei schwacher Einwirkung nicht krystallisierende Verbindungen, starke Oxydation führt zur Bildung von Glykolsäure.

c) Eins der Zwischenprodukte bei beiden Oxydationen scheint Diglykoldialdehyd zu sein.

d) Aus dem Tribromhydrin entsteht nicht der Tissier'sche Amylalkohol $(CH^3)^3C\text{-}CH^2OH$ sondern eine wasserstoffärmere Verbindung.

II a) Aus einem Gemenge von Lävulinsäure, Formaldehyd und Baryt lässt sich ein Lacton von der Formel $C^{10}H^{16}O^6$ gewinnen.

b) Das Formaldehyd-Lävulinsäure-Lacton liefert ein Triacetat.

c) Die Acetylgruppen des Triacetats, sowie die Lactongruppe des Triacetats und des Lactons selbst, lassen sich durch Erhitzen mit Natron und Titrieren des hierbei gebundenen Alkalis bestimmen.